

## NON-ALKALI GLASS AND ITS PRODUCTION

**Patent number:** JP10059741  
**Publication date:** 1998-03-03  
**Inventor:** NAKA ATSUSHI; YAMAMOTO SHIGERU  
**Applicant:** NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD  
**Classification:**  
 - international: C03C3/091  
 - european:  
**Application number:** JP19960239711 19960821  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP10059741

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To eliminate foam as display defect and to improve fining property, heat resistance and chemical resistance by adding SnO<sub>2</sub> in a specific glass raw material mixture as a fining agent and forming after fusing.

**SOLUTION:** The glass raw material mixture is obtained by mixing 40-70wt.% (hereafter called %) SiO<sub>2</sub>, 6-25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-20% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-10% MgO, 0-15% CaO, 0-30% BaO, 0-10% SrO and 0-10% ZnO. To the mixture, 0.05-2.0% SnO<sub>2</sub> is added as the fining agent and after fused, formed into a prescribed shape.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## CLAIMS

### [Claim(s)]

[Claim 1] Alkali free glass characterized by having the presentation of 2 0.05 - 2% of SiO(s) with weight percent, and not containing an alkali-metal oxide in essence. 40 - 70%, aluminum 2O3 6 - 25%, B-2 O3 5 - 20%, MgO 0 - 10%, CaO 0 - 15%, BaO 0 - 30%, SrO 0 - 10%, ZnO 0 - 10%, SnO2

[Claim 2] It is SiO2 at weight percent. 40 - 70%, aluminum 2O3 6 - 25%, B-2 O3 5 - 20%, MgO 0 - 10%, CaO 0 - 15%, BaO 0 - 30%, SrO 0 - 10%, ZnO It has 0 - 10% of presentation. In the manufacture approach of the alkali free glass fabricated after fusing the raw-materials-for-glass formulation prepared so that it might become glass which does not contain an alkali-metal oxide in essence It is SnO2 as a clarifier to a raw-materials-for-glass formulation. The manufacture approach of the alkali free glass characterized by adding 0.05 to 2.0% of the weight.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Industrial Application] This invention relates to the alkali free glass used as transparence glass substrates, such as alkali free glass, especially a display, and its manufacture approach.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, alkali free glass is used as transparence glass substrates, such as a liquid crystal display. It is required that the bubble used as the display defect other than properties, such as thermal resistance and chemical resistance, should not be included in the alkali free glass used for a display application.

[0003] As such alkali free glass, various glass is proposed from before, and these people have also proposed the alkali free glass of a SiO2-aluminum2 O3-B-2 O3-CaO-BaO system in JP,63-74935,A.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since an alkali-metal component is not contained, a vitrification reaction cannot occur easily, and alkali free glass which is used as a substrate for liquid crystal displays has the high viscosity of melt.

Therefore, melting of this kind of alkali free glass is As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which can generate founding gas so much at the time of melting in this elevated temperature in the clarifier added in order to carry out at an elevated temperature and to lose the bubble in glass rather than the case of the glass containing alkali for this reason. It is used.

[0005] However, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Toxicity may be very strong, and may pollute an environment at the time of the production process of glass, or processing of waste glass etc., and the use is being restricted.

[0006] The purpose of this invention is As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a clarifier. It is offering the alkali free glass with which the bubble which does not use it but moreover serves as a display defect does not exist, and its manufacture approach.

[0007]

[Means for Solving the Problem] These people are As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a clarifier, as a result of conducting various experiments. It is SnO<sub>2</sub> to instead of. By using it, it finds out that the above-mentioned purpose can be attained and proposes as this invention.

[0008] That is, the alkali free glass of this invention is SiO<sub>2</sub> at weight percent. 40 - 70%, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6 - 25%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 - 20%, MgO 0 - 10%, 0 - 15% of CaO(s), BaO 0 - 30%, SrO 0 - 10%, ZnO 0 - 10%, SnO<sub>2</sub> It has 0.05 - 2% of presentation, and is characterized by not containing an alkali-metal oxide in essence.

[0009] Moreover, the manufacture approach of the alkali free glass of this invention It is SiO<sub>2</sub> at weight percent. 40 - 70%, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6 - 25%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 - 20%, MgO 0 - 10%, CaO 0 - 15%, BaO 0 - 30%, SrO 0 - 10%, ZnO It has 0 - 10% of presentation. It sets to the manufacture approach of the alkali free glass fabricated after fusing the raw-materials-for-glass formulation prepared so that it might become glass which does not contain an alkali-metal oxide in essence, and is SnO<sub>2</sub> as a clarifier to a raw-materials-for-glass formulation. It is characterized by adding 0.05 to 2.0% of the weight.

[0010]

[Function] In order to obtain alkali free glass without a bubble, it is necessary to make

a bubble piece generate effective founding gas at the time of melting in an elevated temperature, to increase, to surface the path of the minute bubble which exists in glass melt, and to remove. So, it is  $\text{SnO}_2$  although the component which decomposes at an elevated temperature and generates founding gas so much becomes indispensable. A lot of oxygen gas is generated by the chemical reaction by valence change of Sn ion in a high temperature region 1400 degrees C or more.

[0011] It sets to this invention and is  $\text{SnO}_2$  as a clarifier. Since the founding effectiveness in a high temperature region is acquired by adding, alkali free glass without the bubble used as a display defect can be obtained.

[0012] Next, the manufacture approach of the alkali free glass of this invention is described.

[0013] First, a raw-materials-for-glass formulation is prepared so that it may become glass which has a desired presentation. The presentation range and its reason for limitation of glass are explained below.

[0014]  $\text{SiO}_2$  It is a component used as the network of glass, and the content is 45 - 65% preferably 40 to 70%.  $\text{SiO}_2$  If fewer than 40%, while chemical resistance will get worse, a strain point becomes low, thermal resistance worsens, and if [ than 70% ] more, while elevated-temperature viscosity will become large and melting nature will worsen, the devitrification object of a cristobalite becomes easy to deposit.

[0015] aluminum  $2\text{O}_3$  It is the component which raises the thermal resistance of glass, and devitrification-proof nature, and the content is 10 - 20% preferably 6 to 25%. aluminum  $2\text{O}_3$  If fewer than 6%, devitrification temperature will rise remarkably, and if [ than 25% ] more [ to it / it becomes easy to produce devitrification in glass and ], acid resistance, especially buffered-fluoric-acid-proof nature will fall, and it will become easy to produce nebula on a glass substrate front face.

[0016] B-2  $\text{O}_3$  It is the component which works as a fusing agent, lowers viscosity and makes melting easy, and the content is 6 - 15% preferably 5 to 20%. B-2  $\text{O}_3$  If fewer than 5%, the effectiveness as a fusing agent will become inadequate, if [ than 20% ] more, while hydrochloric-acid-proof nature will fall, a strain point falls and thermal resistance gets worse.

[0017]  $\text{MgO}$  is a component which lowers elevated-temperature viscosity, without lowering a strain point, and makes melting of glass easy, and the content is 0 - 7%

preferably 0 to 10%. If there is more MgO than 10%, the buffered-fluoric-acid-proof nature of glass will fall remarkably. CaO also carries out the same work as MgO, and the content is 0 - 10% preferably 0 to 15%. If there is more CaO than 15%, the buffered-fluoric-acid-proof nature of glass will fall remarkably. While BaO raises the chemical resistance of glass, it is the component which improves devitrification nature, and the content is 0 - 20% preferably 0 to 30%. If there is more BaO than 30%, a strain point will fall and thermal resistance will worsen. SrO has the same effectiveness as BaO, and the content is 0 - 7% preferably 0 to 10%. Since devitrification nature will increase if there is more SrO than 10%, it is not desirable. ZnO is a component which improves devitrification nature while improving buffered-fluoric-acid-proof nature, and the content is 0 - 7% preferably 0 to 10%. If there is more ZnO than 10%, it will become easy to devitrify glass conversely, and a strain point will fall, and thermal resistance will no longer be obtained. In addition, if there are few total amounts of MgO, CaO, BaO, SrO, and ZnO than 5%, while elevated-temperature viscosity will become high and melting nature will get worse, if [ than 30% ] more [ it becomes easy to devitrify glass and ], it worsens and is not desirable [ thermal resistance and acid resistance ].

[0018] moreover, everything but the above-mentioned component --  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  etc. -- it can add to 5% with a total amount.

[0019] Next, to a raw-materials-for-glass formulation, it is  $\text{SnO}_2$ . It adds.  $\text{SnO}_2$  An addition is 0.05 - 2.0 % of the weight to 100 % of the weight of raw-materials-for-glass formulations. The reason is for there to be no founding effectiveness, when fewer than 0.05%, for the amount of volatilization to increase, if [ than 2.0% ] more, and for glass to become easy to deteriorate.

[0020] Then, the prepared raw materials for glass are fused. At this time, it is  $\text{SnO}_2$ . By the chemical reaction by valence change, a lot of oxygen gas occurs and the bubble in glass is removed.

[0021] Then, melting glass is fabricated in a desired configuration. When using it for a display application, it fabricates in the shape of sheet metal using approaches, such as the fusion method, the down draw method, a float glass process, and the roll-out method.

[0022] Do in this way. It has the presentation of 2 0.05 - 2% of  $\text{SiO}_2$  with weight

percent, and the alkali free glass of this invention which does not contain an alkali-metal oxide in essence can be obtained. 40 - 70%, aluminum 2O3 6 - 25%, B-2 O3 5 - 20%, MgO 0 - 10%, CaO 0 - 15%, BaO 0 - 30%, SrO 0 - 10%, ZnO 0 - 10%, SnO2 [0023]

[Example] Hereafter, this invention is explained based on an example.

[0024] (Example 1) Table 1 is SnO2. Taking effect, Sample a is As 2O3. The conventional alkali free glass and Sample b which were added as a clarifier are Sample a to As 2O3. The alkali free glass and Sample c which were removed and produced are As 2O3. It is SnO2 to instead of. The alkali free glass of added this invention is shown.

[0025]

[Table 1]

試料		a	b	c
ガラス組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	60.0	60.0	60.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.0	16.0	18.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.5	8.5	8.5
	MgO	4.0	4.0	4.0
	CaO	1.0	1.0	1.0
	BaO	6.0	6.0	6.0
	SrO	3.5	3.5	3.5
	ZnO	1.0	1.0	1.0
	SnO <sub>2</sub>	—	—	0.3
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	—	—
滑 澄 性		○	×	○

[0026] Each sample was prepared as follows.

[0027] Raw materials for glass were prepared so that it might become glass which has the presentation of a table, and it fused at 1550 degrees C with the electric furnace in 1 hour, and clarity was evaluated. A result is shown in Table 1.

[0028] The glass of the sample b which does not add a clarifier at all had remarkably bad clarity so that clearly from Table 1. On the other hand, it is SnO2. The glass of the added sample c is As 2O3. Clarity was good like the used sample a.

[0029] In addition, clarity carried out counting of the bubble which remains in glass the melting glass which fused the raw-materials-for-glass formulation at 1550 degrees C for 1 hour on a carbon base after cooling slowly, a sink broth and, and evaluated [ that to which the bubble in glass 100g exceeds 1000 pieces ] \*\* and 100 or less things for x and 101-1000 things by O.

[0030] (Example 2) Table 2 shows the example (sample No.1-5) of the alkali free glass obtained by the approach of this invention.

[0031]

[Table 2]

試料No.		1	2	3	4	5
ガラス組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	53.8	59.8	63.0	62.0	55.9
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.8	15.7	20.5	18.0	11.1
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.7	8.5	6.3	8.7	9.2
	MgO	—	3.9	0.5	4.7	—
	CaO	3.2	0.8	6.8	—	4.8
	BaO	2.2	6.1	0.4	1.2	13.4
	SrO	9.1	3.3	0.7	0.8	4.5
	ZnO	—	1.1	—	3.1	0.8
	SnO <sub>2</sub>	1.2	0.8	1.8	1.5	0.3
清 澄 性		○	○	○	○	○
歪点 (℃)		672	665	715	668	619
耐 塩 酸 性		○	○	○	○	○
耐パッファードラス性		○	○	○	○	○

[0032] Each sample was prepared as follows.

[0033] raw materials for glass were prepared so that it might become glass which has the presentation of a table, and it was alike like the example 1, it carried out, and clarity was evaluated. Moreover, with the electric furnace, these raw-materials-for-glass formulations were fused for 16 to 24 hours, were cast by 1500-1600 degrees C, and the sample was obtained.

[0034] Thus, thermal resistance and chemical resistance were evaluated about each obtained sample. A result is shown in Table 2.

[0035] Each sample was excellent in clarity and, moreover, it was good also about thermal resistance and a chemical-resistant property so that clearly from Table 2.

[0036] In addition, thermal resistance is ASTM about a strain point. It measured based on the approach of C 336-71. After chemical resistance was immersed in the 10-% of the weight hydrochloric-acid water solution held at 80 degrees C in each sample about hydrochloric-acid-proof nature for 24 hours, it evaluated by observing the surface state of a glass substrate, and showed by O what does not have x and completely discoloration in what the glass substrate front face discolored. Moreover, after it was immersed in the buffered fluoric acid which serves as 38.7-% of the weight ammonium fluoride held at 20 degrees C from fluoric acid 1.6% of the weight in each sample for 30 minutes, buffered-fluoric-acid-proof nature was evaluated by observing the surface state of a glass substrate, showed that in which the glass substrate front face became cloudy by x, and showed what did not change at all by O.

[0037]

[Effect of the Invention] According to [ as explained above ] the approach of this invention, it is  $\text{SnO}_2$  as a clarifier. It is possible to manufacture the alkali free glass with which the bubble which is excellent in clarity in order to use it, and serves as a display defect does not exist.

[0038] Moreover, the alkali free glass of this invention is  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Since it does not contain, it is desirable on an environment. And there is no bubble used as a display defect, and it has the outstanding thermal resistance and chemical resistance, and is especially suitable as a transparency glass substrate for a display.

[Translation done.]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-59741

(43)公開日 平成10年(1998)3月3日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 3/091			C 0 3 C 3/091	
// G 0 9 F 9/30	3 1 0		G 0 9 F 9/30	3 1 0

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平8-239711	(71)出願人	000232243 日本電気硝子株式会社 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
(22)出願日	平成8年(1996)8月21日	(72)発明者	中 淳 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内
		(72)発明者	山本 茂 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内

(54)【発明の名称】 無アルカリガラス及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 澄清剤としてAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用せず、しかも表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスを提供する。

【解決手段】 重量百分率でSiO<sub>2</sub> 40~70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6~25%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5~20%、MgO 0~10%、CaO 0~15%、BaO0~30%、SrO 0~10%、ZnO 0~10%、SnO<sub>2</sub> 0.05~2%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率で $\text{SiO}_2$  40～70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  6～25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  5～20%、 $\text{MgO}$  0～10%、 $\text{CaO}$  0～15%、 $\text{BaO}$  0～30%、 $\text{SrO}$  0～10%、 $\text{ZnO}$  0～10%、 $\text{SnO}_2$  0.05～2%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする無アルカリガラス。

【請求項2】 重量百分率で $\text{SiO}_2$  40～70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  6～25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  5～20%、 $\text{MgO}$  0～10%、 $\text{CaO}$  0～15%、 $\text{BaO}$  0～30%、 $\text{SrO}$  0～10%、 $\text{ZnO}$  0～10%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物を溶融した後、成形する無アルカリガラスの製造方法において、ガラス原料調合物に清澄剤として $\text{SnO}_2$  を0.05～2.0重量%添加することを特徴とする無アルカリガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無アルカリガラス、特にディスプレイ等の透明ガラス基板として使用される無アルカリガラスとその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、液晶ディスプレイ等の透明ガラス基板として、無アルカリガラスが使用されている。ディスプレイ用途に用いられる無アルカリガラスには、耐熱性、耐薬品性等の特性の他に、表示欠陥となる泡を含まないことが要求される。

【0003】このような無アルカリガラスとして、従来より種々のガラスが提案されており、本出願人も特開昭63-74935号において $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{BaO}$ 系の無アルカリガラスを提案している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】液晶ディスプレイ用基板として用いられるような無アルカリガラスは、アルカリ金属成分を含有しないためにガラス化反応が起き難く、また融液の粘度が高い。従ってこの種の無アルカリガラスの溶融は、アルカリを含有するガラスの場合よりも高温で行う必要があり、このためガラス中の泡をなくす目的で添加される清澄剤には、この高温での溶融時に清澄ガスを多量に発生することができる $\text{As}_2\text{O}_3$  が使用されている。

【0005】しかしながら $\text{As}_2\text{O}_3$  は毒性が非常に強く、ガラスの製造工程や廃ガラスの処理時等に環境を汚染する可能性があり、その使用が制限されつつある。

【0006】本発明の目的は、清澄剤として $\text{As}_2\text{O}_3$  を使用せず、しかも表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスとその製造方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本出願人は、種々の実験を行った結果、清澄剤として $\text{As}_2\text{O}_3$  の代わりに $\text{SnO}_2$  を使用することによって上記目的が達成できることを見だし、本発明として提案するものである。

【0008】即ち、本発明の無アルカリガラスは、重量百分率で $\text{SiO}_2$  40～70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  6～25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  5～20%、 $\text{MgO}$  0～10%、 $\text{CaO}$  0～15%、 $\text{BaO}$  0～30%、 $\text{SrO}$  0～10%、 $\text{ZnO}$  0～10%、 $\text{SnO}_2$  0.05～2%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする。

【0009】また本発明の無アルカリガラスの製造方法は、重量百分率で $\text{SiO}_2$  40～70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  6～25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  5～20%、 $\text{MgO}$  0～10%、 $\text{CaO}$  0～15%、 $\text{BaO}$  0～30%、 $\text{SrO}$  0～10%、 $\text{ZnO}$  0～10%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しないガラスとなるように調合したガラス原料調合物を溶融した後、成形する無アルカリガラスの製造方法において、ガラス原料調合物に清澄剤として $\text{SnO}_2$  を0.05～2.0重量%添加することを特徴とする。

## 【0010】

【作用】泡のない無アルカリガラスを得るためには、高温での溶融時に泡切れに効果のある清澄ガスを発生させて、ガラス融液中に存在する微小泡の径を増大、浮上させ除去する必要がある。それゆえ高温で分解して多量に清澄ガスを発生する成分が必須となるが、 $\text{SnO}_2$  は1400℃以上の高温度域で $\text{Sn}$ イオンの価数変化による化学反応によって多量の酸素ガスを発生する。

【0011】本発明においては、清澄剤として $\text{SnO}_2$  を添加することによって高温度域での清澄効果が得られるため、表示欠陥となる泡のない無アルカリガラスを得ることができる。

【0012】次に、本発明の無アルカリガラスの製造方法を述べる。

【0013】まず、所望の組成を有するガラスとなるようにガラス原料調合物を用意する。ガラスの組成範囲及びその限定理由を以下に述べる。

【0014】 $\text{SiO}_2$  はガラスのネットワークとなる成分であり、その含有量は40～70%、好ましくは45～65%である。 $\text{SiO}_2$  が40%より少ないと耐薬品性が悪化するとともに、歪点が低くなって耐熱性が悪くなり、70%より多いと高温粘度が大きくなって溶融性が悪くなるとともに、クリストバライトの失透物が析出し易くなる。

【0015】 $\text{Al}_2\text{O}_3$  はガラスの耐熱性、耐失透性を高める成分であり、その含有量は6～25%、好ましくは10～20%である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が6%より少ないと失透温度が著しく上昇してガラス中に失透が生じ易くな

り、25%より多いと耐酸性、特に耐バッファードフッ酸性が低下してガラス基板表面に白濁が生じ易くなる。

【0016】 $B_2O_3$ は融剤として働き、粘性を下げて溶融を容易にする成分であり、その含有量は5~20%、好ましくは6~15%である。 $B_2O_3$ が5%より少ないと融剤としての効果が不十分となり、20%より多いと耐塩酸性が低下するとともに、歪点が低下して耐熱性が悪化する。

【0017】 $MgO$ は歪点を下げずに高温粘度を下げてガラスの溶融を容易にする成分であり、その含有量は0~10%、好ましくは0~7%である。 $MgO$ が10%より多いとガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく低下する。 $CaO$ も $MgO$ と同様の働きをし、その含有量は0~15%、好ましくは0~10%である。 $CaO$ が15%より多いとガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく低下する。 $BaO$ はガラスの耐薬品性を向上させるとともに失透性を改善する成分であり、その含有量は0~30%、好ましくは0~20%である。 $BaO$ が30%より多いと歪点が低下して耐熱性が悪くなる。 $SrO$ は $BaO$ と同様の効果があり、その含有量は0~10%、好ましくは0~7%である。 $SrO$ が10%より多いと失透性が増すため好ましくない。 $ZnO$ は耐バッファードフッ酸性を改善するとともに失透性を改善する成分であり、その含有量は0~10%、好ましくは0~7%である。 $ZnO$ が10%より多いと逆にガラスが失透し易くなり、また歪点が低下して耐熱性が得られなくなる。なお $MgO$ 、 $CaO$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 及び $ZnO$ の含量が5%より少ないと高温粘性が高くなって溶融性が悪化するとともに、ガラスが失透し易くなり、30%より多いと耐熱性及び耐酸性が悪くなり好ましくない。

【0018】また上記成分の他に、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 等を含量で5%まで添加することができる。

【0019】次にガラス原料調合物に、 $SnO_2$ を添加する。 $SnO_2$ の添加量は、ガラス原料調合物100重量%に対して0.05~2.0重量%である。その理由は、0.05%より少ないと清澄効果がなく、2.0%より多いと揮発量が増えてガラスが変質し易くなるためである。

【0020】続いて、調査したガラス原料を溶融する。このとき、 $SnO_2$ の価数変化による化学反応によって多量の酸素ガスが発生し、ガラス中の泡が除去される。

【0021】その後、溶融ガラスを所望の形状に成形する。ディスプレイ用途に使用する場合、フュージョン法、ダウンドロー法、フロート法、ロールアウト法等の方法を用いて薄板状に成形する。

【0022】このようにして、重量百分率で $SiO_2$  40~70%、 $Al_2O_3$  6~25%、 $B_2O_3$  5~20%、 $MgO$  0~10%、 $CaO$  0~15%、 $BaO$  0~30%、 $SrO$  0~10%、 $ZnO$  0

~10%、 $SnO_2$  0.05~2%の組成を有し、本質的にアルカリ金属酸化物を含有しない本発明の無アルカリガラスを得ることができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

【0024】(実施例1)表1は $SnO_2$ の効果を示したものであり、試料aは $As_2O_3$ を清澄剤として添加した従来の無アルカリガラス、試料bは試料aから $As_2O_3$ を除いて作製した無アルカリガラス、試料cは $As_2O_3$ の代わりに $SnO_2$ を添加した本発明の無アルカリガラスを示している。

【0025】

【表1】

試料		a	b	c
ガラス組成 (重量%)	$SiO_2$	80.0	80.0	80.0
	$Al_2O_3$	16.0	16.0	16.0
	$B_2O_3$	8.5	8.5	8.5
	$MgO$	4.0	4.0	4.0
	$CaO$	1.0	1.0	1.0
	$BaO$	6.0	6.0	6.0
	$SrO$	3.5	3.5	3.5
	$ZnO$	1.0	1.0	1.0
	$SnO_2$	—	—	0.3
	$As_2O_3$	0.3	—	—
清澄性		○	×	○

【0026】各試料は次のようにして調製した。

【0027】表の組成を有するガラスとなるようにガラス原料を調査し、電気炉にて1550℃で1時間で溶融し清澄性を評価した。結果を表1に示す。

【0028】表1から明らかなように、清澄剤を全く添加しない試料bのガラスは清澄性が著しく悪かった。一方、 $SnO_2$ を添加した試料cのガラスは、 $As_2O_3$ を使用した試料aと同様に清澄性が良好であった。

【0029】なお清澄性は、ガラス原料調合物を1550℃で1時間溶融した溶融ガラスをカーボン台上に流しだし、徐冷した後、ガラス中に残存している泡を計数し、ガラス100g中の泡が1000個を超えるものを×、101~1000個のものを△、100個以下のものを○で評価した。

【0030】(実施例2)表2は、本発明の方法により得られる無アルカリガラスの実施例(試料No. 1~5)を示している。

【0031】

【表2】

試料No.		1	2	3	4	5
ガラス組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	53.8	59.8	63.0	62.0	55.9
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.8	15.7	20.5	18.0	11.1
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.7	8.5	6.3	8.7	9.2
	MgO	—	3.8	0.5	4.7	—
	CaO	3.2	0.8	6.8	—	4.8
	BaO	2.2	6.1	0.4	1.2	13.4
	SrO	9.1	3.3	0.7	0.8	4.5
	ZnO	—	1.1	—	3.1	0.8
	SnO <sub>2</sub>	1.2	0.8	1.8	1.5	0.3
清 澄 性		○	○	○	○	○
歪点 (℃)		672	685	715	668	619
耐 塩 酸 性		○	○	○	○	○
耐バッファードフッ酸		○	○	○	○	○

【0032】各試料は次のようにして調製した。

【0033】表の組成を有するガラスとなるようにガラス原料を調合し、実施例1と同様ににして清澄性を評価した。またこれらのガラス原料調合物を電気炉にて1500～1600℃で16～24時間熔融し、成型して試料を得た。

【0034】このようにして得られた各試料について、耐熱性及び耐薬品性を評価した。結果を表2に示す。

【0035】表2から明らかなように、各試料とも清澄性に優れ、しかも耐熱性、耐薬品性の特性についても良好であった。

【0036】なお耐熱性は、歪点をASTM C336-71の方法に基づいて測定した。耐薬品性は、耐塩酸性について各試料を80℃に保持された10重量%塩酸水溶液に24時間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価し、ガラス基板表面の変色したものを×、全く変色のないものを○で示した。また耐

バッファードフッ酸性は、各試料を20℃に保持された38.7重量%フッ化アンモニウムと1.6重量%フッ酸からなるバッファードフッ酸に30分間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価し、ガラス基板表面が白濁したものを×、全く変化しなかったものを○で示した。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば、清澄剤としてSnO<sub>2</sub>を使用するために清澄性に優れ、表示欠陥となる泡が存在しない無アルカリガラスを製造することが可能である。

【0038】また、本発明の無アルカリガラスは、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有しないために環境上好ましいものである。しかも表示欠陥となる泡がなく、また優れた耐熱性、耐薬品性を有しており、特にディスプレイ用透明ガラス基板として好適である。